

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-010751

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl.

C08L 83/04  
 C08K 3/36  
 C08K 5/5415  
 C08K 9/06  
 // C09D 5/02  
 C09D127/12  
 C09D175/04  
 C09D177/00  
 C09D183/04  
 C09D183/06  
 C09D183/08  
 C09D201/00

(21)Application number : 2002-165832

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.2002

(72)Inventor : IGUCHI YOSHINORI

## (54) WATER-BASED SILICONE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water-based silicone resin composition excellent in adhesion to a substrate, abrasion resistance and surface smoothness and useful for surface coating of rubber materials and fiber materials.

**SOLUTION:** The water-based silicone resin composition comprises (A) a terminal hydroxy group-blocked organopolysiloxane having a  $[R_{12}SiO_{2/2}]$  unit and a  $[R_{2}SiO_{3/2}]$  unit wherein a molar ratio of  $[R_{12}SiO_{2/2}]$  to  $[R_{2}SiO_{3/2}]$  is 1 to (0-0.01), (B) an organotrialkoxysilane/or its partially hydrolyzed condensation product, (C) an amide-bonded and carboxy group-containing organotrialkoxysilane/or its partially hydrolyzed condensation product and (D) an epoxy group-containing organotrialkoxysilane/or its partially hydrolyzed condensation product, (E) a curing catalyst, (F) hydrophobic fine particles in which the surface of silica/organosilsesquioxane-based fine particles is organosililated with a  $[R_{53}SiO_{1/2}]$  unit and (G) globular organic resin fine particles.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10751

(P2004-10751A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/04	CO8L 83/04	4J002
CO8K 3/36	CO8K 3/36	4J038
CO8K 5/5415	CO8K 5/5415	
CO8K 9/06	CO8K 9/06	
// CO9D 5/02	CO9D 5/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-165832 (P2002-165832)  
(22) 出願日 平成14年6月6日 (2002.6.6)

(71) 出願人 000002060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
(74) 代理人 100084308  
弁理士 岩見谷 周志  
(72) 発明者 井口 良範  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材  
料技術研究所内  
Fターム(参考) 4J002 BD124 BG004 CL004 CP031 CP034  
CP053 CP093 CP184 CP192 DJ010  
EX036 EX037 EX068 EX077 FA084  
FA090 FA094 FB090 FD209 GH00  
GK02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性シリコン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】

基材との密着性、耐摩耗性および表面平滑性に優れた、  
ゴム材料および繊維材料の表面コーティング用に有用と  
される水性シリコン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】

(A)  $[R^1_2SiO_2/2]$  単位および  $[R^2SiO_3/2]$  単位を有し、前記両単位のマール比： $[R^1_2SiO_2/2] / [R^2SiO_3/2] = 1 / (0 \sim 0.01)$  である末端水酸基封鎖オルガノポリシロキサン  
(B), (C), (D) オルガノトリアルコキシシラン、  
アミド結合およびカルボキシル基含有オルガノトリアルコキシシランおよびエポキシ基含有オルガノトリアルコキシシラン／またはそれらの部分加水分解縮合物  
(E) 硬化用触媒  
(F) シリカ／オルガノシルセスキオキサン系微粒子の表面が  $[R^3_3SiO_1/2]$  単位でオルガノシリル化された疎水性微粒子  
(G) 球状有機樹脂微粒子  
を含む水性シリコン樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) 式： $[R^1_2SiO_2/2]$  ( $R^1$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1～20の1価炭化水素基である)で示される単位および式： $[R^2SiO_3/2]$

( $R^2$ は前記 $R^1$ に関する定義と同じである)で示される単位を構成単位として有してなり、前記両単位のモル比： $[R^1_2SiO_2/2]/[R^2SiO_3/2]=1/(0\sim0.01)$ である、25℃における複素粘性率が $1\times10^4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の末端水酸基封鎖オルガノポリシロキサン：100重量部、

(B) 式： $R^3Si(OR^4)_3$  ( $R^3$ はアミド結合、カルボキシル基またはエポキシ基のいずれも含有しない非置換または置換の炭素原子数1～20の1価炭化水素基であり、 $R^4$ は独立に炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)で示されるオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物：0.01～10重量部、

(C) アミド結合およびカルボキシル基を含有し、エポキシ基を含有しないオルガノアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物：1～20重量部、

(D) エポキシ基を含有し、アミド結合またはカルボキシル基のいずれも含有しないオルガノアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物：1～20重量部、

(E) 硬化用触媒：有効量、

(F) (F1) 式： $[SiO_4/2]$ で示される構成単位からなるシリカ微粒子、(F2) 式： $[SiO_4/2]$ で示される単位および式： $[R^6SiO_3/2]$  ( $R^6$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1～20の1価炭化水素基である)で示される単位を構成単位として有してなる微粒子、並びに、(F3) 式： $[R^6SiO_3/2]$  ( $R^6$ は前記のとおりである)で示される単位を構成単位として有してなるポリオルガノシルセスキオキサン微粒子から成る群から選ばれる少なくとも1種の微粒子、の表面が式： $[R^5_3SiO_1/2]$  ( $R^5$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1～20の1価炭化水素基である)で示される単位でオルガノシリル化された、平均粒径が5～1000nmである疎水性微粒子：5～150重量部、並びに

(G) 融点が150℃以上であり、平均粒径が0.5～50 $\mu\text{m}$ である球状有機樹脂微粒子：5～100重量部

を含む水性シリコーン樹脂組成物。

## 【請求項2】

前記(F2)の微粒子が、式： $[SiO_4/2]$ で示される単位および式： $[R^7SiO_3/2]$  ( $R^7$ はメチル基およびビニル基から選ばれる基である)で示される単位を構成単位としてなる微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の水性シリコーン樹脂組成物。

## 【請求項3】

前記(F3)のポリオルガノシルセスキオキサン微粒子が、式： $[R^7SiO_3/2]$  ( $R^7$ はメチル基およびビニル基から選ばれる基である)で示される単位を構成単位としてなるポリオルガノシルセスキオキサン微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の水性シリコーン樹脂組成物。

## 【請求項4】

前記(F)成分の疎水性微粒子が、式： $[(CH_3)_3SiO_1/2]$ で示される単位でオルガノシリル化されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の水性シリコーン樹脂組成物。

## 【請求項5】

前記(F)成分の疎水性微粒子が、アニオン性界面活性剤および酸性触媒を含んだ微粒子の水性分散液にトリアルキルアルコキシシランまたはトリアルキルシラノールを加えて微粒子の表面を処理する方法により得られたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の水性シリコーン樹脂組成物。

## 【請求項6】

前記(F)成分の疎水性微粒子が、カチオン性界面活性剤およびアルカリ性触媒を含んだ微粒子の水性分散液にトリアルキルアルコキシシランまたはトリアルキルシラノールを加えて微粒子の表面を処理する方法により得られたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の水性シリコーン樹脂組成物。

## 【請求項7】

前記(G)成分の有機樹脂が、ポリアミド樹脂、アクリルウレタン樹脂またはフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の水性シリコーン樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、基材との密着性、耐摩耗性および表面平滑性に優れた皮膜を与える、ゴム材料および繊維材料の表面コーティング用に有用とされる水性シリコーン樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、各種ゴムの表面に平滑性および耐摩耗性を付与するために、シリコーン樹脂組成物で表面をコーティングし硬化させる方法が行われている。

シリコーン樹脂組成物としては、例えば、エポキシ基含有オルガノポリシロキサンとアミノ基含有アルコキシシランからなる組成物(特開昭54-43891号)、水酸基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとエポキシ基含有オルガノポリシロキサンとアミノ基含有アルコキシシランからなる組成物

(特開昭54-45361号、特開昭54-90369

号、特開昭54-90375号)、水酸基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとアミノ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物からなる組成物(特開平7-109440号、特開平7-126417号)、水酸基またはビニル基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとジメチルポリシロキサンとからなる組成物(特開昭62-215667号)、加水分解性基含有のオルガノポリシロキサンとエポキシまたはアミノ基および加水分解性基含有のオルガノポリシロキサンとエポキシまたはアミノ基含有の加水分解性シランからなる組成物(特開平7-196984号)、水酸基およびエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとアミノ基含有アルコキシシランとメルカプト基含有アルコキシシランからなる組成物(特開平5-5082号)等が提案されている。

#### 【0003】

しかし、これらのシリコーン樹脂組成物から得られた皮膜は、特に耐摩耗性および表面平滑性に乏しいため、前記特性を改良するべく微粉末を配合した組成物が提案されている。

例えば、微粉末としてポリメチルシルセスキオキサンを配合したシリコーン樹脂組成物が提案されており、水酸基含有ポリオルガノシロキサン、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、アミノ基含有アルコキシシランおよびポリメチルシルセスキオキサン粉末からなる組成物(特開昭61-159427号、特開平2-233763号)、シラノール基含有ジメチルポリシロキサン、アミノ基含有ジオルガノポリシロキサン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびポリメチルシルセスキオキサン微粉末からなる組成物(特開平7-251124号)等が挙げられる。

#### 【0004】

また、シリコーンゴムの微粉末を配合したシリコーン樹脂組成物も提案されており、例えば、非流動性の分岐状オルガノポリシロキサン、エポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、アミノ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物およびシリコーンゴム微粉末からなる組成物(特開平7-233351号)、非流動性の分岐状オルガノポリシロキサン、アミノ基含有ジオルガノポリシロキサン、エポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、アミノ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、(メタ)アクリロイル基またはアミノ基含有トリアルコキシシランおよびシリコーンゴム微粉末からなる組成物(特開平7-310051号)、水酸基含有オルガノポリシロキサン、エポキシ基含有ジアルコキシシランの加水分解縮合物、水溶性アミノ化合物およびシリコーンゴム微粉末からなる組成物(特開平9-53047号)等が挙げられる。

ポリカーボネート樹脂微粉末を配合したシリコーン樹脂組成物も提案されている。例えば、アルケニル基を有す

るオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよびポリカーボネート樹脂微粉末からなる組成物(特開平9-12891号)が挙げられる。

#### 【0005】

上記の微粉末を配合したシリコーン樹脂組成物によれば、耐摩耗性および表面平滑性の改善効果は認められるが、シリコーンゴムの微粉末を配合した組成物から得られる皮膜は表面平滑性がやや不十分であり、また、ポリメチルシルセスキオキサン微粉末またはポリカーボネート樹脂微粉末を配合した組成物から得られる皮膜は、接してこすれ合う他の材料の表面を傷つけやすいという欠点があるため、更なる改良が求められている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来のシリコーン樹脂組成物の問題点が解消でき、基材との密着性、耐摩耗性および表面平滑性に優れた皮膜を与える水性シリコーン樹脂組成物を得ることを目的とするものである。

#### 【0007】

##### 20 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明は、上記目的を達成するため、

(A) 式： $[R^1_2SiO_2/2]$  ( $R^1$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位および式： $[R^2SiO_3/2]$

( $R^2$ は前記 $R^1$ に関する定義と同じである)で示される単位を構成単位として有してなり、前記両単位のモル比： $[R^1_2SiO_2/2]/[R^2SiO_3/2]=1/(0\sim0.01)$ である、25℃における複素粘性率が $1\times10^4$  mPa・s以上の末端水酸基封鎖オルガノポリシロキサン：100重量部、

30 (B) 式： $R^3Si(OR^4)_3$  ( $R^3$ はアミド結合、カルボキシル基またはエポキシ基のいずれも含有しない非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基であり、 $R^4$ は独立に炭素原子数1~6の1価炭化水素基である)で示されるオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物：0.01~10重量部、

(C) アミド結合およびカルボキシル基を含有し、エポキシ基を含有しないオルガノアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物：1~20重量部、

40 (D) エポキシ基を含有し、アミド結合またはカルボキシル基のいずれも含有しないオルガノアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物：1~20重量部、

(E) 硬化用触媒：有効量、

(F) (F1) 式： $[SiO_4/2]$ で示される構成単位からなるシリカ微粒子、(F2) 式： $[SiO_4/2]$ で示される単位および式： $[R^6SiO_3/2]$  ( $R^6$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位を構

成単位として有してなる微粒子、並びに、(F3)式：  
 $[R^6SiO_3/2]$  ( $R^6$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位を構成単位として有してなるポリオルガノシロセスキオキサン微粒子から成る群から選ばれる少なくとも1種の微粒子、の表面が式： $[R^5_3SiO_1/2]$

( $R^5$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位でオルガノシリル化された、平均粒径が5~1000nmである疎水性微粒子：5~150重量部、並びに

(G) 融点が150℃以上であり、平均粒径が0.5~50 $\mu$ mである球状有機樹脂微粒子：5~100重量部

を含む水性シリコン樹脂組成物を提供する。

(なお、以下、(F)成分に係る上記(F1)、(F2)または(F3)の微粒子を区別する必要がない場合、これらの微粒子をまとめて「シリカ/シロセスキオキサン系微粒子」ということがある。)

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明について更に詳しく説明する。

#### 【0009】

##### [(A)成分]

本発明の水性シリコン樹脂組成物の(A)成分は、式： $[R^1_2SiO_2/2]$  ( $R^1$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位および式： $[R^2SiO_3/2]$  ( $R^2$ は前記 $R^1$ に関する定義と同じである)で示される単位を構成単位として有してなり、前記両単位のモル比： $[R^1_2SiO_2/2]/[R^2SiO_3/2]=1/(0\sim0.01)$ である、25℃における複素粘性率が $1\times10^4$  mPa・s以上の末端水酸基封鎖オルガノポリシロキサンである。 $[R^1_2SiO_2/2]$ 単位および $[R^2SiO_3/2]$ 単位としては、それぞれ、1種単独でも2種以上の組み合わせでも差し支えない。

#### 【0010】

上記各単位の式中の $R^1$ および $R^2$ として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；およびこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した基、例えば3,3,3-トリフロロプロピル基等が挙げられ、特にメチル基が好ましい。

#### 【0011】

上記両単位のモル比は、 $[R^1_2SiO_2/2]/[R^2SiO_3/2]=1/(0\sim0.01)$ の範囲であることが必要とされ、好ましくは $1/(0\sim0.005)$

である。 $[R^1_2SiO_2/2]$ 単位1モルに対する $[R^2SiO_3/2]$ 単位の含有量が0.01モルよりも多いと、得られる皮膜は表面平滑性が低いものとなり、耐摩耗性の乏しいものとなる。

なお、 $[R^2SiO_3/2]$ 単位は、任意の構成単位であり、この(A)成分のオルガノポリシロキサン中に含まれていなくてもよい。その場合、(A)成分は、例えば、両末端が水酸基で封鎖された線状のジオルガノポリシロキサンである。

#### 10 【0012】

このオルガノポリシロキサンの25℃における複素粘性率は、 $1\times10^4$  mPa・s以上であることが必要とされ、好ましくは $1\times10^5$  mPa・s以上である。前記複素粘性率が $1\times10^4$  mPa・s未満であると、得られる皮膜は十分な基材との密着性および滑り性を示さない。ここで、複素粘性率は、市販の一般的な測定装置により容易に測定される。例えば「コントロールド・ストレス・レオメーターCS型」(ボーリン社製)、「アレックス粘弾性測定システム(流体測定用)」(レオメトリック・サイエンティフィック社製)等を用いて、低固定振動数、例えば0.1 rad/sで測定すればよい。

20

#### 【0013】

このようなオルガノポリシロキサンは、公知の方法、例えば酸性触媒またはアルカリ性触媒を用いて式： $[R^1_2SiO]_m$  ( $R^1$ は上記のとおりであり、 $m$ は3~7の整数である)で示されるシクロポリシロキサンと、必要に応じて式： $R^2Si(OR^8)_3$  ( $R^2$ は上記のとおり、 $R^8$ は炭素原子数1~6の1価炭化水素基である)で示される、例えばトリアルコキシシランおよび水を平衡化反応させることにより合成することができる。

30

#### 【0014】

本発明の水性シリコン樹脂組成物の場合は、この(A)成分であるオルガノポリシロキサンを水性乳濁液として配合することが必要であり、オルガノポリシロキサンの粘度が高い場合にはその合成の後に安定な乳濁液を得ることは比較的困難であることから、公知の乳化重合法により水性乳濁液を製造することがよい。

#### 【0015】

すなわち、式： $[R^1_2SiO]_m$  ( $R^1$ 、 $m$ は上記のとおりである)で示されるシクロポリシロキサン、および/または式： $R^9O[R^1_2SiO]_nR^9$  ( $R^1$ は上記のとおり、 $R^9$ は水素原子または炭素原子数1~6の1価炭化水素基であり、 $n$ は1~1,000の整数である)で示されるオルガノシロキサンもしくはオルガノポリシロキサンと、必要に応じて式： $R^2Si(OR^8)_3$  ( $R^2$ 、 $R^8$ は上記のとおりである)で示される、例えばトリアルコキシシランとを、界面活性剤を用いて水中に分散させ、酸性触媒またはアルカリ性触媒を用い平衡化反応により重合反応を行わせ、重合後中和すること等により触媒を不活性化させて、(A)成分であ

50

るオルガノポリシロキサンの水性乳濁液を容易に得ることができる。酸性触媒として、アルキル硫酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸等の酸型界面活性剤を使用する場合には、界面活性能と酸触媒能とが兼ねられることになる。

#### 【0016】

##### [(B)成分]

本発明の水性シリコーン樹脂組成物の(B)成分は、(A)成分であるオルガノポリシロキサンの架橋剤として機能するものであり、式： $R^3Si(OR^4)_3$  ( $R^3$ はアミド結合、カルボキシル基またはエポキシ基のいずれも含有しない非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基であり、 $R^4$ は独立に炭素原子数1~6の1価炭化水素基である)で示されるオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物である。

#### 【0017】

式中の $R^3$ として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；およびこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子あるいはメルカプト基、アクリロキシ基等を含有する炭化水素基で置換した基、例えば3,3,3-トリフロロプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -アクリロキシプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基等が挙げられる。また式中の $R^4$ として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基、エチル基が好ましい。

#### 【0018】

このオルガノトリアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン等、およびこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができ

る。

#### 【0019】

(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.01~10重量部であることが必要とされ、好ましくは0.1~5重量部である。前記配合量が、0.01重量部未満であると得られる皮膜は硬化が十分なものではなく、10重量部を超えると得られる皮膜の基材との密着性が劣ることがある。

#### 【0020】

##### [(C)成分]

本発明の水性シリコーン樹脂組成物の(C)成分は、得られる皮膜の基材との密着性を向上させるための成分であり、アミド結合およびカルボキシル基を含有し、エポキシ基を含有しないオルガノアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物である。前記オルガノアルコキシシランは、アミノ基を含有するアルコキシシランとジカルボン酸無水物とを反応させることにより得られるものである。

#### 【0021】

前記アミノ基を含有するアルコキシシランの具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(N- $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(N- $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(N- $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(N- $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられ、また、前記ジカルボン酸無水物の具体例としては、フタル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、グルタル酸無水物、イタコン酸無水物等が挙げられる。

#### 【0022】

(C)成分に係る前記アミノ基を含有するアルコキシシランは、上記両始発物質に対する親溶媒、例えばアルコール中において、室温で混合することにより容易に得ることができる。この場合、その反応生成物1分子中には少なくとも1個のアミド結合およびカルボキシル基を含有することが必要であるため、アミノ基を含有するアルコキシシランの1分子中に存在する-NH<sub>2</sub>基1個に対して少なくとも1分子のジカルボン酸無水物を反応させることが必要である。(C)成分は1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

#### 【0023】

(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1~20重量部であることが必要とされ、好ましくは3~10重量部であり、前記配合量が1重量部未満であると得られる皮膜は基材との密着性を示さず、20重量部を超えると基材に追従性のない伸びのない皮膜となる

ことがある。

#### 【0024】

##### 〔(D)成分〕

本発明の水性シリコン樹脂組成物の(D)成分は、基材との密着性を向上させるための成分であり、エポキシ基を含有し、アミド結合またはカルボキシル基のいずれも含有しないオルガノアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物である。

#### 【0025】

本(D)成分の具体例としては、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等、およびこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

#### 【0026】

(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1~20重量部であることが必要とされ、好ましくは3~10重量部であり、前記配合量が、1重量部未満であると、得られる皮膜は基材との密着性を示さず、20重量部を超えると基材に追随性のない伸びのない皮膜となることがある。

#### 【0027】

##### 〔(E)成分〕

本発明の水性シリコン樹脂組成物の(E)成分は、本発明の組成物の成分を架橋硬化させるための硬化用触媒であり、具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、オクチル酸錫等の有機錫化合物、ラウリン酸亜鉛、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛等の有機亜鉛化合物、テトラプロピルチタネートおよびその部分加水分解縮合物、テトラブチルチタネートおよびその部分加水分解縮合物、ビスジプロポキシチタン、ビス(アセチルアセトネート)チタンオキシド、チタンラクテート、アンモニウムチタンラクテート等の有機チタン化合物等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。この硬化用触媒が水溶性でない場合、予め界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ、水性乳濁液としておくことが望ましい。

#### 【0028】

(E)成分の配合量は、触媒としての有効量でよく、特に制限されないが、通常、(A)成分100重量部に対して0.01~10重量部とすることが好ましく、より好ましくは0.1~2重量部である。前記配合量が少な

すぎると、得られる皮膜は硬化が十分なものではなく、逆に多すぎても効果は変わらず経済的に不利となる。

#### 【0029】

##### 〔(F)成分〕

本発明の水性シリコン樹脂組成物の(F)成分は、表面平滑性および耐摩耗性を向上させる成分であり、シリカ/シルセスキオキサン系微粒子の表面が式： $[R^5_3SiO_{1/2}]$  ( $R^5$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位でオルガノシリル化された、平均粒径が5~1000nmである疎水性微粒子である。

#### 【0030】

用いられるシリカ/シルセスキオキサン系微粒子としては、(F1)式： $[SiO_{4/2}]$ で示される単位を構成単位からなるシリカ微粒子、(F2)式： $[SiO_{4/2}]$ で示される単位および式： $[R^6SiO_{3/2}]$  ( $R^6$ は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位を構成単位として有してなる微粒子、および(F3)式： $[R^6SiO_{3/2}]$  ( $R^6$ は前記のとおりである)で示される単位を構成単位として有してなるポリオルガノシルセスキオキサン微粒子から成る群から選ばれる少なくとも1種の微粒子である。

#### 【0031】

上記(F2)式： $[SiO_{4/2}]$ で示される単位および式： $[R^6SiO_{3/2}]$ で示される単位を構成単位として有してなる微粒子の場合、 $[SiO_{4/2}]$ 単位および $[R^6SiO_{3/2}]$ 単位の比率は任意である。この他に、更に、式： $[R^{10}_2SiO_{2/2}]$  ( $R^{10}$ は独立に炭素原子数1~20の置換または比置換の1価炭化水素基)で示される単位、および／または式： $[R^{11}_3SiO_{1/2}]$  ( $R^{11}$ は前記 $R^{10}$ に関する定義と同じである)で示される単位を任意の構成単位として含有してもよいが、これらの単位の含有量が多いと、微粒子が柔らかくなり、得られる皮膜は強度が低下し耐摩耗性が悪くなる傾向がある。従って、前記微粒子中に含まれる $[SiO_{4/2}]$ 単位および $[R^6SiO_{3/2}]$ 単位の合計の含有量が70モル%以上であることが必要であり、好ましくは90モル%以上とするのがよい。

#### 【0032】

上記(F2)および(F3)中の構成単位における $R^6$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等のアルキル基；シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル、アリル等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基； $\beta$ -フェニルプロピル基等のアラルキル基；



およびこれら炭化水素基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した3, 3, 3-トリフロロプロピル基、 $\beta$ -(パーフロロブチル)エチル基、 $\beta$ -(パーフロロオクチル)エチル基等のハロゲン化炭化水素基およびこれら炭化水素基の水素原子の一部または全部をアミノ基、エポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、シアノ基等の官能基で置換した炭化水素基の中から選択される。これらの中ではメチル基および/またはビニル基が最も好ましい。なお、上記R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>についても、前記R<sup>6</sup>と同様な基が例示される。

### 【0033】

本発明における(F)成分の疎水性微粒子は、上記シリカ/シルセスキオキサン系微粒子の表面を式： $[R^5_3SiO_{1/2}]$  (R<sup>5</sup>は独立に非置換または置換の炭素原子数1~20の1価炭化水素基である)で示される単位でシリル化したものである。前記R<sup>5</sup>としては、上記R<sup>6</sup>と同様の基が例示され、それらの中でメチル基が最も好ましい。

### 【0034】

本発明における(F)成分の疎水性微粒子の平均粒径は、5nm~1,000nm、好ましくは10nm~500nm、より好ましくは10nm~100nmの範囲とされる。前記平均粒径が1,000nmより大きいと得られる皮膜の強度が低下し耐摩耗性が悪くなり、また保管中に組成物中で沈降して再分散が困難となる。また、平均粒径が5nm未満のものを得ることは実質上困難である。

### 【0035】

本発明の(F)成分は、アニオン性界面活性剤および酸性触媒を含んだシリカ/シルセスキオキサン系微粒子の水性分散液に、表面処理用疎水化剤として式： $R^5_3SiOR^{12}$  (R<sup>5</sup>は上記のとおり、R<sup>12</sup>は炭素原子数1~6の1価炭化水素基である)で示されるシラン化合物または式： $R^5_3SiOH$  (R<sup>5</sup>は上記のとおりである)で示されるシラノール化合物を加えて縮合反応させるか、あるいは、カチオン性界面活性剤およびアルカリ性触媒を含んだシリカ/シルセスキオキサン系微粒子の水性分散液に、同様に、前記表面処理用疎水化剤を加えて縮合反応させることにより得られる、水性分散液として、本発明の水性シリコーン樹脂組成物に配合することが好ましい。

### 【0036】

アニオン性界面活性剤とともに用いられる酸性触媒としては酸性物質であれば特に限定されないが、少量で低いpH値となる強酸が好ましく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、アルキル硫酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。アルキル硫酸、アルキルベンゼ

ンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸を使用する場合には、界面活性能と酸触媒能とが兼ねられることになる。添加する酸性触媒の量は、水性分散液のpHが好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.5~3.0の範囲となる量とするのがよい。水性分散液のpHが4.0よりも高いと、上記表面処理用疎水化剤の反応率が悪くなるし、pHを1.0未満にしても、反応率の向上は期待できない。

### 【0037】

10 カチオン性界面活性剤とともに用いられる性触媒としては、アルカリ性物質であれば特に限定されず、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩；アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドまたはモノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンタアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等のアミン類等が使用可能である。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。添加するアルカリ性触媒の量は、水性分散液のpHが好ましくは9.0~13.0、より好ましくは10.0~12.0の範囲となる量とするのがよい。水性分散液のpHが9.0未満であると、上記表面処理用疎水化剤の反応率が悪くなるし、pHを13.0より高くしても反応率の向上は期待できない。

### 【0038】

また、上記アニオン性界面活性剤としては、公知のものを使用すればよく、例えば、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、N-アシルタウリン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、 $\alpha$ -オルフィンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、モノアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸塩、アルケニルコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、およびそれらの酸等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上併用しても使用することができる。

### 【0039】

上記カチオン性界面活性剤についても、公知のものを使用すればよく、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルジメチルアンモニウム塩、ジポリオキシエチレンアルキルメチルアンモニウム塩、トリポリオキシエチレンアルキルアンモニウム塩、アルキルベンジ

ルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、モノアルキルアミン塩、モノアルキルアミドアミン塩等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上併用しても使用することができる。

#### 【0040】

ここで、上記(F1)の式： $[\text{SiO}_4/2]$ で示される単位を構成単位からなるシリカ微粒子の水性分散液を用いる場合、特に限定はされないが、例えば、水ガラスを出発原料とし、イオン交換によりアルカリを抽出し、粒子の核をシリカゾルになるまで成長させて得られる、いわゆる、コロイダルシリカスラリーが使用できる。このコロイダルシリカスラリーを用いる場合は、これには界面活性剤が含有されていないため、アニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤を配合することが好ましい。更に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン変性オルガノポリシロキサン等のノニオン性界面活性剤および/またはアルキルジメチルアミンオキシド、アルキルジメチルカルボキシベタイン、アルキルアミドプロピルジメチルカルボキシベタイン、アルキルヒドロキシルホベタイン、アルキルカルボキメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等の両性界面活性剤を少量併用することは差し支えない。

#### 【0041】

また、上記(F2)の式： $[\text{SiO}_4/2]$ で示される単位および式： $[\text{R}^6\text{SiO}_3/2]$ で示される単位を構成単位として有してなる微粒子の水性分散液を用いる場合、上記コロイダルシリカスラリーにアニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤を配合しておき、酸性またはアルカリ性条件下、オルガノトリアルコキシシランを添加し、加水分解縮合させて得られた水性分散液が使用できる。必要に応じてアニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤を追加する。更に、上記ノニオン性界面活性剤および/または両性界面活性剤を少量併用することは差し支えない。

#### 【0042】

次に、上記(F3)の式： $[\text{R}^6\text{SiO}_3/2]$ で示される単位を構成単位として有してなるポリオルガノシル

セスキオキサン微粒子の水性分散液を用いる場合、特公昭52-12219号に記載されているように、シルセスキオキサン微粒子の水性分散液、即ち、アニオン性界面活性剤および酸性触媒を含んだ水、もしくは、カチオン性界面活性剤およびアルカリ性触媒を含んだ水にオルガノトリアルコキシシラン、もしくは、それらの部分加水分解縮合物を加えて加水分解縮合反応させる方法によって得られる水性分散液が使用できる。必要に応じてアニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤を追加する。更に、上記ノニオン性界面活性剤および/または両性界面活性剤を少量併用することは差し支えない。

#### 【0043】

表面処理用疎水化剤としては、式： $\text{R}^5_3\text{SiOR}^{12}$  ( $\text{R}^5$ は上記のとおり、 $\text{R}^{12}$ は炭素原子数1~6の1価炭化水素基である)で示されるシラン化合物または式： $\text{R}^5_3\text{SiOH}$  ( $\text{R}^5$ は上記のとおりである)で示されるシラノール化合物が用いられる。上記表面処理用疎水化剤であるシラン化合物中の $\text{R}^{12}$ として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基、エチル基が好ましい。

#### 【0044】

表面処理用疎水化剤として用いられる、上記式： $\text{R}^5_3\text{SiOR}^{12}$ で示されるシラン化合物としては、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリブチルメトキシシラン、トリヘキシルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリベンジルメトキシシラン、ジエチルビニルメトキシシラン、ジメチルプロピルメトキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルオクチルメトキシシラン、ジメチルオクタデシルメトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン等のトリアルキルメトキシシラン；トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリブチルエトキシシラン、トリヘキシルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリベンジルエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジメチルプロピルエトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、ジメチルオクチルエトキシシラン、ジメチルオクタデシルエトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン等のトリアルキルエトキシシラン；トリメチルプロポキシシラン、トリエチルプロポキシシラン、トリプロピルプロポキシシラン、トリブチルプロポキシシラン、トリヘキシルプロポキシシラン、トリベンジルプロポキシシラン、ジメチルビニルプロポキシシラン、ジメチルプロピルプロポキシシラン、ジメチルフェニルプロポキシシラン、ジメチルオクチルプロポキシシラン、ジメチルオクタデシルプロポキシシラン、ジフェニルメチルプロポキシシラン等のトリアルキルプロポキシシラン；トリメチルブトキシシラン、トリエチルブトキシシラン、トリプロピルブトキ

シシラン、トリブチルブトキシシラン、トリフェニルブトキシシラン、トリベンジルブトキシシラン、ジメチルビニルブトキシシラン、ジメチルプロピルブトキシシラン、ジメチルフェニルブトキシシラン、ジメチルオクチルブトキシシラン、ジメチルオクタデシルブトキシシラン、ジフェニルメチルブトキシシラン等のトリアルキルブトキシシラン；

#### 【0045】

トリメチルベンチロキシシラン、トリエチルベンチロキシシラン、トリプロピルベンチロキシシラン、トリブチルベンチロキシシラン、トリヘキシルベンチロキシシラン、トリフェニルベンチロキシシラン、トリベンジルベンチロキシシラン、ジメチルビニルベンチロキシシラン、ジメチルプロピルベンチロキシシラン、ジメチルフェニルベンチロキシシラン、ジメチルオクチルベンチロキシシラン、ジメチルオクタデシルベンチロキシシラン、ジフェニルメチルベンチロキシシラン等のトリアルキルベンチロキシシラン；トリメチルヘキシロキシシラン、トリエチルヘキシロキシシラン、トリプロピルヘキシロキシシラン、トリブチルヘキシロキシシラン、トリヘキシルヘキシロキシシラン、トリフェニルヘキシロキシシラン、トリベンジルヘキシロキシシラン、ジメチルビニルヘキシロキシシラン、ジメチルプロピルヘキシロキシシラン、ジメチルフェニルヘキシロキシシラン、ジメチルオクチルヘキシロキシシラン、ジメチルオクタデシルヘキシロキシシラン、ジフェニルメチルヘキシロキシシラン等のトリアルキルヘキシロキシシラン；ジメチルγ-グリシドキシプロピルメトキシシラン、ジメチルγ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン、ジメチルトリフロロプロピルメトキシシラン等が挙げられ、中でも反応性の点からトリメチルメトキシシランまたはトリメチルエトキシシランが好ましい。

#### 【0046】

また、表面処理用疎水化剤として用いられる、上記式： $R^5_3SiOH$ で示されるシラノール化合物としては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリヘキシルシラノール、トリフェニルシラノール、トリベンジルシラノール、ジメチルビニルシラノール、ジメチルプロピルシラノール、ジメチルフェニルシラノール、ジメチルオクチルシラノール、ジメチルオクタデシルシラノール、ジフェニルメチルシラノール等が挙げられ、中でもトリメチルシラノールが好ましい。

#### 【0047】

本発明の(F)成分である疎水性微粒子は、上記のとおり、界面活性剤および触媒を含んだ、シリカ/シルセスキオキサン系微粒子の水性分散液に、攪拌下、表面処理用疎水化剤を投入することによって製造される水性乳液として配合されることが配合されることが好ましい。投入する表面処理用疎水化剤の量は、シリカ/シルセスキオキサン系微粒子100重量部に対し、好ましくは

0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部の範囲とするのがよい。前記添加量が0.1重量部未満では表面処理による疎水化が不十分であり、20重量部より多くしても表面処理量が増えることはない。

#### 【0048】

表面処理用疎水化剤をシリカ/シルセスキオキサン系微粒子の水性懸濁液に投入する時の温度は水性分散液の凝固点から沸点の間であればよい。反応を完結させるために投入後しばらく攪拌を続けることが好ましい。その後、必要に応じて酸性物質またはアルカリ性物質を添加して中和する。

#### 【0049】

(F)成分の配合量は、表面処理された微粒子として

(A)成分100重量部に対して5~150重量部であることが必要とされ、好ましくは10~100重量部であり、前記配合量が5重量部未満であると、得られる皮膜の強度が低く耐摩耗性が悪くなり、150重量部を超えると基材に追随性のない伸びのない皮膜となることがある。

#### 【0050】

[(G)成分]

本発明の水性シリコーン樹脂組成物の(G)成分は、表面平滑性を向上させる成分であり、球状有機樹脂微粒子である。

本発明の水性シリコーン樹脂組成物は、基材に塗布された後、加温により硬化してコーティング膜を形成するものであるが、球状有機樹脂微粒子の融点が低いと粒子形状が変形し表面平滑性が低下するため、この融点は150℃以上であることが必要とされ、好ましくは200℃以上であり、更には融点を有しなくてもよい。また、有機樹脂の硬度が高いと得られる皮膜が擦れ合う相手の材料表面を傷つけてしまう恐れがあるため、比較的柔らかい樹脂が望ましい。

#### 【0051】

また、この球状有機樹脂微粒子の平均粒径は、0.5~50μmであることが必要とされ、好ましくは1~20μmである。平均粒径が0.5μm未満では表面平滑性が悪くなり、50μmより大きいと皮膜強度が低下し耐摩耗性が悪くなることがある。

#### 【0052】

上記条件を満たす有機樹脂であればその材質は特に限定されないが、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂、アクリルウレタン樹脂、またはポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂が好ましい。

#### 【0053】

(G)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して5~100重量部であることが必要とされ、好ましく

は好ましくは10～70重量部であり、前記配合量が5重量部未満であると、得られる皮膜は表面平滑性に乏しくなり、耐摩耗性が悪くなり、100重量部を超えると皮膜強度が低下し耐摩耗性が悪くなることがある。

#### 【0054】

##### 【水性シリコン樹脂組成物の調製】

本発明の水性シリコン樹脂組成物は、上記(A)～(G)各成分を界面活性剤を用いて水中で分散・混合することによって得ることができる。ただし、(B)、(C)、(D)および(G)成分はそのまま配合すればよいが、上述のように(A)成分および(F)成分は、予め界面活性剤を用いて水中に乳化分散された水性乳濁液として配合することが必要である。また、(E)成分が水溶性のものではない場合には、予め界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ水性乳濁液として配合することが望ましい。(G)成分についても、予め界面活性剤を用いて水中に乳化分散させて配合してもよい。上記各成分の混合は、従来公知のバドル型、鋳型等の攪拌翼を備えた混合攪拌機を用いて行えばよい。そして、必要に応じて水を加えて希釈すればよい。

#### 【0055】

本発明の水性シリコン樹脂組成物に、本発明の効果を損なわない範囲内において、必要に応じ上記(A)～(G)成分に加えて、シリコン樹脂粉末、カーボンブラック、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、各種有機あるいは無機顔料、増粘剤、消泡剤、防腐剤等を配合することは任意とされる。

#### 【0056】

##### 【コーティング基材、コーティング方法】

本発明の水性シリコン樹脂組成物により表面がコーティングされる基材の材料であるゴム材料としては、天然ゴム、EPDM、SBR、クロロプレンゴム、イソブレン-イソプレンゴム、ニトリルゴム等が挙げられ、また、これらゴム材料からなるゴム物品の形態は多孔質体、硬質体等であり何ら限定されるものではない。同じく、繊維材料としては、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ビニロン、アセテート等の合成繊維または、綿、絹、羊毛等の天然繊維が挙げられる。

#### 【0057】

本発明の水性シリコン樹脂組成物の上記基材表面へのコーティング方法としては、ハケ塗り、スプレーコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、ナイフコート等の方法が挙げられる。これらの方法により水性シリコン樹脂組成物を上記基材表面に塗布した後、加温・乾燥して硬化させて皮膜を形成させればよい。得られる皮膜の膜厚は、好ましくは0.1～20μm、より好ましくは0.5～10μmの範囲とすることがよい。

#### 【0058】

本発明の水性シリコン樹脂組成物から得られる皮膜

は、基材との密着性、耐摩耗性および表面平滑性に優れたものである。特に、上記のようにコーティング処理されたゴム物品は、その表面が耐摩耗性、表面平滑性の優れたものとなることから、自動車用ウェザーストリップ材料、グラスラン材料、Oリング、ガスケット、各種パッキン等のシール材料、ゴムホース材料等として特に有用とされる。

#### 【0059】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0060】

##### 【評価方法】

##### 1. 複素粘性率測定方法

コントロールド・ストレス・レオメーターCS型(ボーリン社製)を用い、フィックスチュアーとして20mmφコーンプレートを使用し、25℃において0.1rad/secの固定振動数でオルガノポリシロキサン成分の複素粘性率を測定した。

##### 2. 表面平滑性

図1に示すように、片面がシリコン樹脂でコーティング処理された2個のEPDM製多孔質体ストリップ1, 1'(10mm×50mm、厚さ2mm、硬度(JISK 6301 A)36、比重0.63)の前記処理がされていない面に接着剤を塗布し、ほぼ正方形の鉄板2(50mm×50mm)の対向する辺にそれぞれ貼り付けて試験体を作成した。この鉄板2の残る辺の一方に近い位置には穴3が開けられており、穴3には試験片を引っ張ることができるようにひも4が通されている。

図2に示すように、この試験体をストリップ1, 1'面が下側となるようにガラス板5の上にのせ、更に荷重6(1kg)をかけて、引っ張り速度が100mm/分の条件において、ガラス板5の上をひも4により矢印7の方向へ水平に引っ張った。このときのストリップ1, 1'の前記コーティング処理面とガラス板との動摩擦係数を測定した。

#### 【0061】

##### 3. 耐摩耗性

シリコン樹脂でコーティング処理されたEPDM製多孔質体シート(15mm×150mm、厚さ2mm、硬度(JISK 6301 A)36、比重0.63)の処理面を親指で2回強く擦り、コーティング膜が脱落するか否か、および脱落の程度を見視により評価した。次に、前記コーティング膜の脱落が少なかったものおよび脱落しなかったものについて、図3に示すように、紙ヤスリAA80番で表面研磨したガラスセル8(線接触、線幅5mm)を上記EPDM製多孔質体シート9のコーティング処理面の上に乗せ、ガラスセル8にスラスト荷重350gをかけながら、摩擦速度60往復/分、

摩擦ストローク70mmの条件で前記コーティング処理面との往復摩擦を行い、処理面の皮膜に削れが生じるまでの往復摩擦回数を測定した。

#### 【0062】

##### [調製例]

##### [(A)成分の調製例1]

オクタメチルシクロテトラシロキサン350gおよび10重量%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液7gを1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて6000rpmで、W/O型からO/W型に転相が起こり、増粘が認められるまで攪拌した後、さらに10分間攪拌を継続した。次いで、2000rpmで攪拌を行いながら、水343gを追加し、その後、圧力30MPaで高圧ホモジナイザーに2回通すことにより、安定なエマルジョンを得た。

#### 【0063】

つぎに、このエマルジョンを攪拌装置、温度計および還流冷却器を備えた容量1リットルのガラスフラスコに移し、70℃で6時間反応させ、15℃で12時間熟成した後、10重量%炭酸ナトリウム水溶液13gを添加し、pH=6.6に中和して均一な白濁状の水性乳濁液(水性乳濁液A-1)を得た。

#### 【0064】

この水性乳濁液を数g秤取り、105℃に設定した熱風循環式恒温槽中で3時間乾燥した後、乾燥残分量を測定した結果、この水性乳濁液中のオルガノポリシロキサン含有量は、46.0重量%であった。この水性乳濁液にイソプロピルアルコールを加えてエマルジョンを破壊させた後、オルガノポリシロキサン含有相を分離し、105℃で24時間乾燥した。得られたオルガノポリシロキサンの複素粘性率を測定した結果、 $2.3 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

#### 【0065】

##### [(A)成分の調製例2]

オクタメチルシクロテトラシロキサン350gに代えて、オクタメチルシクロテトラシロキサン350gおよびフェニルトリエトキシシラン1.3gを用いること、およびpH=6.4に中和すること以外は、上記調製例1と同様にして、均一な白濁状の水性乳濁液(水性乳濁液A-2)を得た。

上記調製例1と同様にして測定を行った結果、この水性乳濁液中のオルガノポリシロキサンの含有量は、46.2重量%、および得られたオルガノポリシロキサンの複素粘性率は、 $2.8 \times 10^7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

#### 【0066】

##### [(A)成分の調製例3] (比較用)

オクタメチルシクロテトラシロキサン350gを用い、上記調製例1と同様にして安定なエマルジョンを得た。次に、このエマルジョンを攪拌装置、温度計および還流冷却器を備えた容量1リットルのガラスフラスコに移

し、85℃で16時間反応させた後、10重量%炭酸ナトリウム水溶液13gを添加し、pH=6.4に中和して均一な白濁状の水性乳濁液(水性乳濁液A-3)を得た。

上記調製例1と同様にして測定を行った結果、この水性乳濁液中のオルガノポリシロキサンの含有量は、46.2重量%、および得られたオルガノポリシロキサンの複素粘性率は、 $7.4 \times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

#### 【0067】

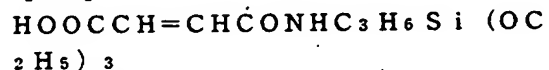
##### [(C)成分の調製例]

攪拌装置、温度計および還流冷却器を備えた容量1リットルのガラスフラスコにマレイン酸無水物108gおよびエタノール350gを仕込み、均一に溶解した後、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン242gを、室温下で1時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を継続して反応を行い、淡黄色透明な溶液(溶液C)を得た。

この溶液を数g秤取り、105℃に設定した熱風循環式恒温槽中で3時間乾燥した後、乾燥残分量を測定した結果、この溶液中の反応生成物の含有量は、49.5重量%であった。前記乾燥残分について、GPC、IR、NMR等を用いて機器分析を行ったところ、この反応生成物は下記式(1)で表されるものが主成分であることが判明した。

#### 【0068】

##### [化1]



#### 【0069】

##### [(F)成分の調製例1]

1リットルのガラスフラスコに、コロイダルシリカスラリー(商品名、日産化学工業(株)製、濃度=20重量%、粒子径=10~20nm)98.6gおよびドデシルベンゼンスルホン酸2gを仕込み、混合溶解し、水性分散液の温度を20℃としたところ、pHは2.0であった。攪拌を行いながら、トリメチルシラノール10gを投入し、液温を15~25℃に保ちながら1時間攪拌した。さらに液温を50~60℃に保ちながら1時間攪拌し、その後トリエタノールアミン

1.9gを添加して中和して、粒子表面がトリメチルシリル化されたシリカ微粒子の水性分散液(微粒子分散液F-1)を得た。

#### 【0070】

この疎水性微粒子分散液を数g秤取り、105℃に設定した熱風循環式恒温槽中で3時間乾燥した後、乾燥残分量を測定した結果、この水性分散液中の被処理シリル化シリカ微粒子の含有量は、21.1重量%であった。また、被処理シリカ微粒子の平均粒径を粒径測定装置N4 Plus(ベックマン・コールター(株)製)を用いて測定したところ、22nmであった。

## 【0071】

## 〔(F)成分の調製例2〕

1リットルのガラスフラスコに、コロイダルシリカスラリー（ノーテックスO 974 gおよびドデシルベンゼンスルホン酸2 gを仕込み、混合溶解し、水溶液の温度を20℃としたところ、pHは2.0であった。液温を15～25℃に保ち攪拌を行いながら、ビニルトリメトキシシラン20 gを20分かけて滴下し、次いでトリメチルシラノール2 gを投入し1時間攪拌した。さらに液温を50～60℃に保ちながら1時間攪拌し、その後トリエタノールアミン1.9 gを添加し中和し、粒子表面がトリメチルシリル化されたシリカーポリビニルシセスキオキサン微粒子の水性分散液（微粒子分散液F-2）を得た。

上記（F）成分の調製例1と同様にして測定を行った結果、この水性分散液中の被処理シリカーポリビニルシセスキオキサン微粒子の含有量は、21.62重量%、および被処理シリカーポリビニルシセスキオキサン微粒子の平均粒径は、21 nmであった。

## 【0072】

## 〔(F)成分の調製例3〕

1リットルのガラスフラスコに、イオン交換水847 gおよびドデシルベンゼンスルホン酸2 gを仕込み、混合溶解し、水溶液の温度を20℃としたところ、pHは2.1であった。液温を15～25℃に保ち攪拌を行いながら、メチルトリメトキシシラン148 gを4時間かけて滴下し、次いでトリメチルシラノール2 gを投入し1時間攪拌した。さらに液温を50～60℃に保ちながら1時間攪拌し、その後トリエタノールアミン1 gを添加し中和し、粒子表面がトリメチルシリル化されたポリメチルシセスキオキサン微粒子の水性分散液（微粒子分散液F-3）を得た。

上記（F）成分の調製例1と同様にして測定を行った結果、この水性分散液中の被処理ポリメチルシセスキオキサン微粒子の含有量は、8.0重量%、および被処理ポリメチルシセスキオキサン微粒子の平均粒径は、26 nmであった。

## 【0073】

## 〔(F)成分の調製例4〕（比較用）

トリメチルシラノール2 gを使用しないこと以外は、上記（F）成分の調製例2と同様にして、シリカーポリビニルシセスキオキサン微粒子の水性分散液（微粒子分散液F-4）を得た。

上記（F）成分の調製例1と同様にして測定を行った結果、この水性分散液中の被処理シリカーポリビニルシセスキオキサン微粒子の含有量は、21.3重量%、お

よび得られたシリカーポリビニルシセスキオキサン微粒子の平均粒径は、21 nmであった。

## 【0074】

## 〔(F)成分の調製例5〕（比較用）

トリメチルシラノール2 gを使用しないこと、およびメチルトリメトキシシランの使用量148 gを150 gに変更すること以外は、上記（F）成分の調製例3と同様にして、ポリメチルシセスキオキサン微粒子の水性分散液（微粒子分散液F-5）を得た。

10 上記（F）成分の調製例1と同様にして測定を行った結果、この水性分散液中の被処理ポリメチルシセスキオキサン微粒子の含有量は、8.1重量%、および得られたポリメチルシセスキオキサン微粒子の平均粒径は、26 nmであった。

## 【0075】

## 実施例1～9

上記調製例で得た（A）成分、（C）成分および（F）成分並びに下記の（B）成分、（D）成分、（E）成分および（G）成分を、表1に示した配合量・組成比で混合して表面処理剤組成物としての水性シリコン樹脂組成物を調製し、これらをEPDM製多孔質体ストリップおよびシート（厚さ2 mm、硬度（JIS K 6301 A）36、比重0.63）の表面に刷毛で塗布し、105℃に調節した熱風循環式恒温槽内に2分間放置して皮膜を形成させ、上記評価方法2および3に従って密着性、表面平滑性および耐摩耗性を評価した。その結果を表1に示す。

## 【0076】

## ・（B）成分

30 シランB-1：フェニルトリエトキシシラン

シランB-2：メチルトリエトキシシラン

## ・（D）成分

シランD：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

## ・（E）成分

水性乳濁液E：ジブチルスズジラウレート30重量%乳濁液

## ・（G）成分

有機樹脂粉末G-1：アクリルウレタン微粒子 BC-79（商品名、（株）岐阜セラック製、平均粒径=8 μm）

有機樹脂粉末G-2：ナイロン微粒子 SP-500（商品名、東レ（株）製、平均粒径=5 μm）

## 【0077】

## 【表1】



実施例 No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合	(A)成分	水性乳濁液 A-1	55.9	55.9	0	55.9	35.3	55.9	54.5	41.8	52.9
		水性乳濁液 A-2	0	0	55.9	0	0	0	0	0	0
	(B)成分	シラン B-1	0.25	0	0.25	0.25	0.16	0.25	0.25	0.19	0.36
		シラン B-2	0	0.25	0	0	0	0	0	0	0
	(C)成分	溶液 C	1.3	1.3	1.3	1.3	0.79	1.3	1.2	0.94	2.1
	(D)成分	シラン D	2.5	2.5	2.5	2.5	1.6	2.5	2.5	1.9	4.3
	(E)成分	水性乳濁液 E	0.25	0.25	0.25	0.25	0.16	0.25	0.25	0.19	0.24
	(F)成分	微粒子分散液 F-1	36.0	36.0	36.0	0	0	36.0	35.1	49.3	34.0
		微粒子分散液 F-2	0	0	0	36.0	0	0	0	0	0
		微粒子分散液 F-3	0	0	0	0	59.6	0	0	0	0
有効成分重量比	(G)成分	有機樹脂粉末 G-1	3.8	3.8	3.8	3.8	2.4	0	6.1	5.6	6.0
		有機樹脂粉末 G-2	0	0	0	0	0	3.8	0	0	0
	(A)成分		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)成分		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
	(C)成分		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	9.0
	(D)成分		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	9.0
	(E)成分		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(F)成分		30	30	30	30	30	30	30	55	30
	(G)成分		15	15	15	15	15	15	25	30	25
	表面平滑性(動摩擦係数)		0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4
耐摩耗性	(指擦り)		脱落 し い	脱落 し い	脱落 し い	脱落 し い	脱落 し い	脱落 し い	脱落 し い	脱落 し い	脱落 し い
		(摩擦回数) 回	11,000	11,000	13,000	10,000	7,000	12,000	10,000	7,000	8,000

## 【0078】

## 比較例1～12

上記調製例で得た (A) 成分、(C) 成分および (F) 成分、上記実施例の (B) 成分、(D) 成分、(E) 成分および (G) 成分並びに下記の (F) 成分およびシリコンゴム微粒子分散液を表2に示した配合量・組成比で混合して表面処理剤組成物としての水性シリコン樹脂組成物を調製し、これらを用いて実施例と同様にして EPDM 製多孔質体シートの表面処理を行い、評価した。その結果を表2に示す。

## 【0079】

## ・(F)成分

微粒子分散液 F-6 : コロイダルシリカスラリースノーテックス O (商品名、日産化学工業 (株) 製、濃度=重量20%、粒子径=10~20nm)

## ・シリコンゴム微粒子分散液

X-52-1539 (商品名、信越化学工業 (株) 製、濃度=50重量%、平均粒径=5μm)

## 【0080】

## 【表2】

比較例		No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配合量	(A)成分	水性乳濁液 A-1	0	56.1	58.1	45.6	87.4	18.4	58.1	41.7	55.9	35.3	55.0	53.9
		水性乳濁液 A-3	55.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(B)成分	シラン B-1	0.25	0	0.26	0.21	0.39	0.08	0.26	0.18	0.25	0.16	0.24	0.24
	(C)成分	溶液 C	1.3	1.3	0	7.2	2.0	0.41	1.3	0.94	1.3	0.79	1.2	1.2
	(D)成分	シラン D	2.5	2.5	0	14.4	3.9	0.83	2.6	1.9	2.5	1.6	2.5	2.4
	(E)成分	水性乳濁液 E	0.25	0.25	0.26	0.21	0.39	0.08	0.26	0.18	0.25	0.16	0.24	0.24
	(F)成分	微粒子分散液 F-1	36.0	36.1	37.4	29.4	0	78.9	37.4	26.9	0	0	0	34.7
		微粒子分散液 F-4	0	0	0	0	0	0	0	0	36.0	0	0	0
		微粒子分散液 F-5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	59.6	0	0
		微粒子分散液 F-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37.1	0
	(G)成分	有機樹脂粉末 G-1	3.8	3.8	3.9	3.1	5.9	1.2	0	28.2	3.8	2.4	3.7	0
	シリコンゴム微粒子分散液		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7.3
有効成分重量比	(A)成分		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)成分		1.0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(C)成分		5.0	5.0	0	35.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(D)成分		5.0	5.0	0	35.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(E)成分		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(F)成分		30	30	30	30	0	200	30	30	30	30	30	30
	(G)成分		15	15	15	15	15	15	0	150	15	15	15	0
	シリコンゴム微粒子		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
表面平滑性(動摩擦係数)		1.0	※	1.5	0.5	1.1	0.3	1.3	0.3	1.2	1.2	1.8	0.9	
耐摩耗性	(指擦り)	脱落	※	脱落	脱落	脱落	脱落	脱落 少ない	脱落	脱落 少ない	脱落 少ない	脱落 少ない	脱落 少ない	脱落 少ない
	(摩擦回数) 回	—	※	—	—	—	—	5,000	—	4,000	4,000	2,000	500	9,000

※皮膚がべたつくため、評価せず。

#### 【0081】

##### 【評価】

比較例1のように(A)成分のオルガノポリシロキサン  
の複素粘性率が低い場合、表面滑り性、耐摩耗性の乏  
しいものになり、比較例2のように(B)成分のオルガ  
ノトリアルコキシシランが配合されていない場合には、皮  
膚の硬化が不十分なものになり、比較例3のように

(C)成分のアミド基およびカルボキシル基含有のオル  
ガノアルコキシシラン並びに(D)成分のエポキシ基含  
有のオルガノアルコキシシランが配合されていない場合  
場合には、表面滑り性、耐摩耗性の乏しいものになり、  
比較例4のように(C)成分のアミド基およびカルボキ  
シル基含有のオルガノアルコキシシラン並びに(D)成

分のエポキシ基含有のオルガノアルコキシシランの添加  
量が多い場合には、耐摩耗性の乏しいものになり、比較  
例5のように(F)成分の疎水性微粒子が配合されてい  
ない場合には、表面滑り性、耐摩耗性の乏しいものにな  
り、比較例6のように(F)成分の疎水性微粒子の添加  
量が多い場合には、耐摩耗性の乏しいものとなることが  
分かる。

#### 【0082】

また、比較例7のように(G)成分の有機樹脂微粒子が  
配合されていない場合には、表面滑り性、耐摩耗性の乏  
しいものになり、比較例8のように(G)成分の有機樹  
脂微粒子の添加量が多い場合には、耐摩耗性の乏しいも  
のとなり、比較例9、比較例10および比較例11のよ  
うに(F)成分がトリメチルシリル基で疎水化されてな



い微粒子である場合には、表面滑り性、耐摩耗性の乏しいものになることが分かる。

次に、比較例12のように(G)成分の代わりに、シリコーンゴム微粒子を使用した場合には、表面滑り性の乏しいものになることが分かる。

### 【0083】

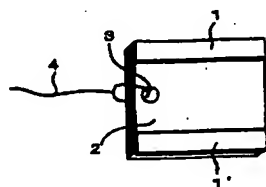
#### 【発明の効果】

本発明の水性シリコーン樹脂組成物は、ゴム材料または繊維材料からなる基材の表面にコーティングして硬化させ皮膜を形成するものであり、得られた皮膜は基材との密着性に優れ、かつ基材表面に優れた滑り性および耐摩耗性を付与することができる。

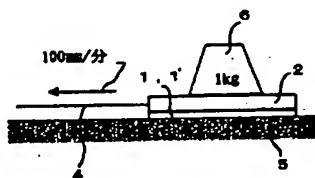
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例・比較例において、皮膜の表面平滑性を評価するために使用される試験体を示す斜視図である。

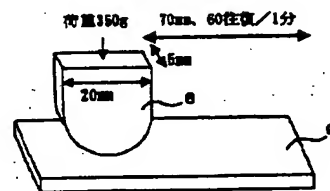
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 127/12  
C 0 9 D 175/04  
C 0 9 D 177/00  
C 0 9 D 183/04  
C 0 9 D 183/06  
C 0 9 D 183/08  
C 0 9 D 201/00

F I

C 0 9 D 127/12  
C 0 9 D 175/04  
C 0 9 D 177/00  
C 0 9 D 183/04  
C 0 9 D 183/06  
C 0 9 D 183/08  
C 0 9 D 201/00

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4J038 CD092 DG322 DH002 DL031 DL032 DL051 DL081 EA012 GA03 GA06  
GA07 GA09 HA446 JC32 JC35 KA04 KA08 KA14 KA20 MA08  
MA10 MA12 NA01 NA11 NA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**